

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

17. Dez. 2001

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

LUSUARDI Werther
Dr. Lusuardi AG
Kreuzbühlstrasse 8
CH-8008 Zürich
SUISSE

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr) 13.12.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
1762/PCT

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH99/00434

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
14/09/1999

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
14/09/1999

Anmelder
STRATEC MEDICAL AG et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

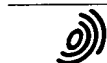
4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Eich, M

Tel. +49 89 2399-7578



This Page Blank (uspto)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT FÜR DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1762/PCT	<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 30%;">WEITERES VORGEHEN</td> <td style="width: 70%;">siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5</td> </tr> </table>	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5		
Internationales Aktenzeichen PCT/CH 99/ 00434	<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 60%;">Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/09/1999</td> <td style="width: 40%;">(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)</td> </tr> </table>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/09/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/09/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)		
Anmelder STRATEC MEDICAL AG et al.			

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

This Page Blank (uspto)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 17 DEC 2001

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T8


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1762/PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/CH99/00434	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/09/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 14/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B22F3/11		
Anmelder STRATEC MEDICAL AG et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 23/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 13.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Alvazzi Delrate, M Tel. Nr. +49 89 2399 8444



This Page Blank (uspto)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-3,5-13 ursprüngliche Fassung

4 eingegangen am 08/10/2001 mit Schreiben vom 27/09/2001

Patentansprüche, Nr.:

1-23 eingegangen am 08/10/2001 mit Schreiben vom 27/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

This Page Blank (uspto)

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).
siehe Beiblatt

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	6, 8-12, 22-23
	Nein: Ansprüche	1, 3-5, 7, 13-19, 20, 21
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	9, 10
	Nein: Ansprüche	1, 3-8, 11-23
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1, 3-23
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen**
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

This Page Blank (uspto)

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: DE 22 56 716 A (GOETZEWERKE) 6. Juni 1974 (1974-06-06)
- D2: US-A-3 852 045 (WHEELER K ET AL) 3. Dezember 1974 (1974-12-03)
- D3: DE 197 25 210 C (ACCESS AACHENER CT FUER ERSTAR) 5. November 1998 (1998-11-05)

1 Zu Punkt I

Die mit Schreiben vom 27.09.01 eingereichten Änderungen bringen Sachverhalte ein, die im Widerspruch zu Art. 34 PCT über den Offenbarungsgehalt der Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgehen. Es handelt sich dabei um Anspruch 2, der eine ganz allgemeine Titanverbindung betrifft, wobei die einzige Titanverbindung, die nach der ursprünglichen Anmeldung in der ersten Phase enthalten ist, Titanhydrid ist. Deshalb ist die Verallgemeinerung des vorliegenden Anspruchs 2 in der ursprünglichen Anmeldung nicht offenbart, und dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung des Anspruchs 2 erstellt worden.

2 Zu Punkt V

- 2.1 D1 (Ansprüche) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen Sinterwerkstoffen, wobei ein Pulvergemisch (Seite 3, Zeile 22- Seite 4, Zeile 9) verwendet wird. Das Pulvergemisch enthält Teilchen aus Eisen oder Eisenlegierung, niedrig schmelzende Legierungen oder Verbindungen (Seite 3, Zeile 24- Zeile 4, Zeile 1 und Anspruch 5), Teilchen aus Salzen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, wie z. B. Natriumchlorid, und ggf. Titan (Seite 4, Zeile 4 und Anspruch 4). Die Salze reagieren nicht mit der sinternden Metallphase. Zur besseren Bindung kann auch eine niedrig schmelzende Legierung vorhanden sein (Seite 3, Zeile 24- Seite 4, Zeile 1). Da der vorliegende Anspruch 1 ein Gemisch "aus zwei Teilchen-Phasen" betrifft, wobei die Anwesenheit anderer Phasen nicht ausgeschlossen ist (vgl. auch Ansprüche 3-4), ist der beanspruchte Gegenstand vom Pulvergemisch von D1 nicht zu unterscheiden. Somit ist der Gegenstand des Anspruchs 1 nicht neu.

This Page Blank (uspto)

- 2.2 Das Pulvergemisch von D1 wird gepreßt und gesintert. Anschließend werden die Salze durch einen Lösungsvorgang entfernt (Seite 3, Zeile 5-10). Somit sind die Gegenstände der unabhängigen Ansprüche 13-15, 19 nicht neu.
- 2.3 Darüber hinaus sind die Ansprüche 19, 21 als auf die Erzeugnisse als solche gerichtet anzusehen. Die beanspruchten Erzeugnisse scheinen lediglich titanhaltige poröse Formkörper mit einer feinen Struktur zu sein. Solche Produkte sind auch aus D2 (Spalte 4, Zeile 15-28, Spalte 5, Zeile 61-Spalte 6, Zeile 22) bekannt.
- 2.4 Die Verwendungen nach den Ansprüchen 22-23 sind übliche Anwendungen, die keine erfinderische Tätigkeit begründen können. Somit sind die Gegenstände der Ansprüche 23-24 nicht erfinderisch.
- 2.5 Aus den o.g. Gründen sind die Gegenstände der abhängigen Ansprüche 3-5, 16-17, 20 nicht neu.
- 2.6 Bei den Metallteilchen von D1 ist ein oxidierte Anteil zwangsläufig anwesend. Deswegen ist der Gegenstand des Anspruchs 7 nicht neu.
- 2.7 Die Verwendung von Nitriden als Metallverbindung (Anspruch 8) und einer niedrig schmelzenden Legierung als Überzug (Anspruch 11), sind übliche Maßnahme, die keine erfinderische Tätigkeit begründen können. Somit sind die Gegenstände der Ansprüche 8 und 11 nicht erfinderisch.
- 2.8 Die Verwendung eines Binders und die damit erreichbaren Vorteile sind bekannt (vgl. D3, Anspruch 1 und Spalte 2, Zeile 28-39). Somit sind die Gegenstände der Ansprüche 6 und 12 nicht erfinderisch.
- 2.9 Die Verwendung eines Lösungsmittels nach Anspruchs 18, um die Salze von D1 zu lösen, scheint üblich zu sein. Somit ist der Gegenstand des Anspruchs 18 nicht erfinderisch.

This Page Blank (uspto)

2.10 Die Verwendung von Hydrid- Partikeln (Ansprüche 9 und 10) wird in D1 nicht offenbart. Dadurch wird die Sintertemperatur erniedrigt, sodaß eine bessere Beibehaltung der inneren Oberfläche und Volumina erzielt wird (Seite 6, Zeile 21. Seite 7, Zeile 2). Die Hydride zerfallen verhältnismäßig leicht und ihr Zerfallprodukt ist Wasserstoff, das ein reduzierendes und rasch entfernbares Gas ist (Seite 5, Zeile 24-29). Somit wird die Herstellung von offenporigen metallischen Strukturen effizienter. Diese Aufgabe durch Hydride zu lösen wird vom verfügbaren Stand der Technik weder offenbart noch nahegelegt. Somit sind die Gegenstände der Ansprüche 9 und 10 neu und erfinderisch.

3 Zu Punkt VIII

3.1 Der Anspruch 14 betrifft ein Produkt, das durch sein Herstellungsverfahren definiert ist. Es ist nicht eindeutig welche Produktmerkmale damit inbegriffen sind. Damit ist der Anspruch unklar.

Aus dem o.g. Grund sind auch die Ansprüche 19, 21-23 als unklar anzusehen.

3.2 Die Beschreibung ist nicht den Ansprüchen angepaßt.

This Page Blank (uspto)

beim Sintern der metallischen ersten Phase auftreten, reagieren, wobei die Bildung von Magnesiumoxid oder -nitrid zu einem starken Schwellen der Porenhohlräume führt, was Anlass zur Bildung von Mikrorissen sein kann.

Aus der DE-A 2 256 716 GOETZEWERKE ist ein Verfahren zur Herstellung von porösen Sinterwerkstoffen bekannt, bei welchem der Hauptbestandteil des Sinterpulvergemisches aus Eisen oder einer Eisenlegierung besteht und dem ein lösliches Salz beigegeben wird, welches nach erfolgter Sinterung herausgelöst werden kann. Die Verwendung von Eisen oder Eisenlegierungen als hauptsächlicher Metalllieferant hat allerdings den Nachteil, dass Körner aus solchen Stoffen rasch oxidieren und mit einem mehr oder weniger dicken keramogenen Film bedeckt sind. Dies wiederum bewirkt, dass die Oberflächendifusionsprozesse, welche den Sinterprozess an der Kontaktstelle der einzelnen Körner einleiten, diese Trennschichten überwinden müssen, was zu einer nachteiligen Erhöhung der Sintertemperatur führt.

Die Erfindung will Abhilfe für alle oben aufgezählten Nachteile schaffen, insbesondere soll eine effiziente Stützwirkung der feinen Struktur der ersten Phase gegen die Kräfte der Oberflächenspannung beim Sintervorgang durch eine zweite Phase bewirkt werden, welche während des Sintervorgangs einerseits thermisch stabil und gegenüber der ersten Phase weitgehend chemisch inert ist. Die Erfindung löst das Problem gemäss den Merkmalen des Anspruchs 1. Ein wesentliches Merkmal der Teilchen der zweiten Phase, welche im Gemisch ein Leervolumen gewünschter Geometrie bereitstellt, ist also zum einen die Zugehörigkeit zur Gruppe der anorganischen Verbindungen, was in der Regel mit einer wesentlich höheren thermischen Stabilität verbunden ist und zum anderen die Tatsache, dass diese anorganischen Verbindungen keine Zersetzungsprodukte abgeben, die in der sinternden Metallphase entweder interstitiell in Lösung gehen oder mit dieser zu stabile Verbindungen reagieren. In beiden Fällen kommt es nämlich in der Regel zu einer Versprödung der metallischen Phase. Die Verhinderung der Freisetzung solcher schädlicher Elemente geschieht gemäss einer bevorzugten Ausführung der Erfindung entweder dadurch, dass die zweite Phase solche potentiell gefährlichen Elemente entweder in so starker Bindung enthält, dass diese bei der Sintertemperatur nicht an die Metallphase abgegeben werden oder, indem als anorganische Verbindungen die Halogenide der Alkali- oder Erdalkalimetalle gewählt werden, die einerseits hohe Schmelz- und Verdampfungstemperaturen aufweisen und andererseits die gefährlichen Elemente nicht enthalten. Da es in der

This Page Blank (uspto)

Patentansprüche

1. Gemisch aus zwei Teilchen-Phasen zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Grünlings,
dadurch gekennzeichnet, dass
 - A) die erste Phase Teilchen enthält, welche aus einer Metallverbindung bestehen;
 - B) die zweite Phase Teilchen aus der Gruppe der anorganischen Verbindungen enthält, welche oberhalb von 400°C keine Zersetzungsprodukte freisetzen, die in der sinternden Metallphase interstitiell löslich sind und/oder mit ihr zu stabilen Verbindungen reagieren; und
 - C) dass die anorganischen Verbindungen aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkali-Halogenide ausgewählt ist.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung eine Titanverbindung ist.
3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase des Gemisches zusätzlich noch Teilchen enthält, welche aus einem Metall bestehen.
4. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase des Gemisches zusätzlich noch Teilchen enthält, welche aus einer Metalllegierung bestehen.
5. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Verbindungen aus folgender Gruppe ausgewählt werden: NaCl, CaF₂, K₃AlF₆ und Na₃AlF₆.
6. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Körper der ersten und/oder der zweiten Phase Agglomerate oder Formkörperchen von Partikeln sind welche durch einen Binder in Form gehalten werden, der bei Temperaturen unterhalb des Sinterprozesses zersetzt und/oder verdampft.

This Page Blank (uspto)

7. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase Oxide zumindestens eines der Metalle umfasst, welche die gesinterte Legierung bilden.
8. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase Nitride zumindestens eines der Metalle umfasst, welche die gesinterte Legierung bilden.
9. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase Hydride zumindestens eines der Metalle umfasst, welche die gesinterte Legierung bilden.
10. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase Titanhydrid-Partikel umfasst.
11. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zumindestens ein Teil der Partikel der ersten Phase mit einem Ueberzug aus einem Metall versehen wird, welcher im Kontakt mit anderen Bestandteilen der ersten Phase zumindestens zu Beginn des Sintervorgangs eine niedrigschmelzende Legierung bildet und dass die Konzentration dieses Metalls nach Abschluss des Sintervorgangs dem gewünschten Wert in der Legierung entspricht.
12. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zur ersten und zweiten Phase eine dritte Phase in Form eines organischen oder anorganischen Binders in einer Zusammensetzung enthält, wie sie beim Pulverspritzguss zur Anwendung kommt.
13. Verfahren zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und zweite Phase des Gemisches homogen vermischt werden und danach dieses Gemisch in eine bei Sintertemperatur thermisch und chemisch stabile Form eingebracht wird.

This Page Blank (uspto)

14. Sinterfähiger Formkörper erhalten nach dem Verfahren gemäss Anspruch 13.
15. Verfahren zur Herstellung von metallischen Formkörpern mit offener Porosität unter Verwendung des sinterfähigen Formkörpers nach Anspruch 14, gekennzeichnet durch folgenden Verfahrensschritt: Erwärmung des Grünlings bis zum Versintern der Partikel der ersten Phase zu einer offenporigen Struktur, wobei die Partikel der zweiten Phase während dem oder im Anschluss an den Sintervorgang aus den Poren des Formkörpers entfernt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Partikel der zweiten Phase oberhalb von 400°C vor oder während dem Sinterprozess erfolgt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Partikel der zweiten Phase nach dem Sintervorgang durch Herauslösen mit einem Lösungsmittel erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 - 17, dadurch gekennzeichnet, dass der versinterte Formkörper mit einem flüssigen und/oder dampfförmigen Alkali- oder Erdalkalimetall behandelt wird.
19. Metallischer Formkörper erhalten nach einem der Verfahrensansprüche 13 - 18.
20. Metallischer Formkörper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren der offenporigen Struktur einen kleineren Durchmesser als 0,4 mm aufweisen.
21. Chirurgisches Implantat oder Überzug für ein chirurgisches Implantat bestehend aus einem metallischen Formkörper gemäss Anspruch 19 oder 20.
22. Verwendung des metallischen Formkörpers nach Anspruch 19 oder 20 als strukturelles Bauteil für Anwendungen im Leichtbau.

This Page Blank (uspto)

23. Verwendung des metallischen Formkörpers nach Anspruch 19 oder 20 als Elektrodenmaterial.

This Page Blank (uspto)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5

Applicant's or agent's file reference 1762/PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/CH99/00434	International filing date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.99)	Priority date (day/month/year) 14 September 1999 (14.09.1999)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B22F 3/11		
Applicant STRATEC MEDICAL AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I	<input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II	<input type="checkbox"/> Priority
III	<input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV	<input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V	<input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI	<input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII	<input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII	<input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 March 2001 (23.03.01)	Date of completion of this report 13 December 2001 (13.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

This Page Blank (uspto)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/CH99/00434

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-3,5-13 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____ 4 _____, filed with the letter of _____ 08 October 2001 (08.10.2001)
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-23 _____, filed with the letter of _____ 08 October 2001 (08.10.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

This Page Blank (uspto)

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

CONTINUATION OF BOX I.5

The amendments filed with the letter of 27 September 2001 introduce substantive matter which goes beyond the original disclosure in the international application as filed, thereby contravening PCT Article 34. This concerns Claim 2, which is directed to a titanium compound in very general terms, although according to the original application the only titanium compound contained in the first phase is titanium hydride. Consequently, the original application does not disclose the generalisation of the present Claim 2 and this report has been established without taking Claim 2 into account.

This Page Blank (uspto)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/CH 99/00434

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	6, 8-12, 22-23	YES
	Claims	1, 3-5, 7, 13-19, 20, 21	NO
Inventive step (IS)	Claims	9, 10	YES
	Claims	1, 3-8, 11-23	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 3-23	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

- D1: DE-A-22 56 716 (GOETZEWERKE), 6 June 1974 (1974-06-06)
- D2: US-A-3 852 045 (WHEELER K. ET AL.), 3 December 1974 (1974-12-03)
- D3: DE-C-197 25 210 (ACCESS AACHENER CT FUER ERSTAR), 5 November 1998 (1998-11-05).

- 2.1 D1 (the claims) concerns a method for producing porous sintered materials using a powder mixture (page 3, line 22 - page 4, line 9). The powder mixture contains particles of iron or an iron alloy, low-melting alloys or compounds (page 3, line 24 - page 4, line 1, and Claim 5), particles of alkaline or alkaline earth metal salts, such as sodium chloride, and optionally titanium (page 4, line 4, and Claim 4). The salts do not react with the metal phase to be sintered. An alloy with a lower melting point can also be present to ensure a better bond (page 3, line 24 - page 4, line 1). Since the present Claim 1 concerns a mixture "of two particle phases" and does not exclude the presence of other phases (see also Claims 3-4), the claimed subject

This Page Blank (uspto)

matter cannot be distinguished from the powder mixture of D1. The subject matter of Claim 1 is therefore not novel.

2.2 The powder mixture of D1 is compressed and sintered. The salts are then removed by a dissolution process (page 3, lines 5-10). The subjects of independent Claims 13-15 and 19 are therefore not novel.

2.3 Furthermore, Claims 19 and 21 should be considered to concern products as such. The claimed products appear to be merely porous titanium-containing mouldings with a fine structure. Such products are also known from D2 (column 4, lines 15-28; column 5, line 61 - column 6, line 22).

2.4 The uses as per Claims 22-23 are customary uses which cannot substantiate an inventive step. The subjects of Claims 23-24 are therefore not inventive.

2.5 For the above reasons, the subjects of dependent Claims 3-5, 16-17 and 20 are not novel.

2.6 The metal particles of D1 necessarily contain an oxidised fraction. Consequently, the subject matter of Claim 7 is not novel.

2.7 The use of nitrides as a metallic compound (Claim 8) and of a low-melting alloy as a coating (Claim 11) is a customary measure which cannot substantiate an inventive step. The subjects of Claims 8 and 11 are therefore not inventive.

2.8 The use of a binder and the advantages achieved

This Page Blank (uspto)

thereby are known (see D3, Claim 1 and column 2, lines 28-39). The subjects of Claims 6 and 12 are therefore not inventive.

2.9 The use of a solvent as per Claim 18 in order to dissolve the salts of D1 appears to be customary. The subject matter of Claim 18 is therefore not inventive.

2.10 D1 does not disclose the use of hydride particles (Claims 9 and 10). This lowers the sintering temperature, enabling the internal surface and volume to be better preserved (page 6, line 21 - page 7, line 2). Hydrides decompose relatively easily and their decomposition product is hydrogen, which is a reducing and quickly removable gas (page 5, lines 24-29). This makes the production of open-pore metallic structures more efficient. The available prior art neither disclosed nor suggested the use of hydrides for solving this problem. The subjects of Claims 9 and 10 are therefore novel and inventive.

This Page Blank (uspto)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

3.1 Claim 14 concerns a product defined in terms of its production process. The product features comprised therein are not clear. The claim is therefore unclear.

For the above reason, Claims 19 and 21-23 should also be considered to be unclear.

3.2 The description is not consistent with the claims.

This Page Blank (uspto)

10/088056

JC13 Rec'd PCT/PTO 13 MAR 2002

1762/PCT
25.2.2002

English translation of the amendments as annexed to the International Preliminary Examination report of the International Patent Application No. PCT/CH99/00434
"Mixture of two particulate phases used in the production of a green compact that can be sintered at higher temperatures" in the name of Stratec Medical AG et al.

This Page Blank (uspto)

products that occur during the sintering of the first metal phase, said reaction resulting in the formation of magnesium oxide or magnesium nitride, which leads to a strong expansion of the pore cavities, which may, eventually, give rise to microcracking.

5 DE-A 2 256 716 GOETZEWERKE discloses a method for the production of porous sintering materials having a sintering powder mixture with a main component consisting of iron or an iron alloy and where a soluble salt is added which may be dissolved after termination of the sintering. The usage of iron or iron alloys as main component has the disadvantage that particles consisting of such materials oxidize quickly and are coated with a ceramic layer being
10 more or less thick. According to this the surface diffusion processes which trigger the sintering process at the contact locations of the individual particles must overcome this separation layers leading to disadvantageous increase of the sintering temperature.

The invention is intended to provide a remedy for all the disadvantages mentioned above and is in particular effective in supporting the fine structure of the first phase against the forces of
15 surface tension occurring during the sintering process by providing a second phase which during the sintering process remains thermally stable and substantially chemically inert with respect to the first phase.

According to the invention, this object is achieved by means of a mixture of two particulate phases according to the features of claim 1 which form a green compact that can be sintered at
20 higher temperatures, wherein A) the first phase contains particles that consist of a metal and/or a metal alloy and/or a metal compound; and B) the second phase contains particles selected from the group of the inorganic compounds which at temperatures beyond 400 DEG C do not release any decomposition products that are interstitially soluble in the sintering metal phase and/or react with said phase to form stable compounds.

25 In accordance with claim 1, it is thus an important characteristic of the particles of the second phase, designed to provide a volume of empty spaces of a desired geometry within the mixture, that, on the one hand, they belong to the group of inorganic compounds, generally provided with a considerably higher thermal stability, and, on the other hand, said inorganic compounds do
30 not release any decomposition products which either dissolve interstitially in the sintering metal phase or react with said phase to form stable compounds. In both cases this will generally lead to an embrittlement of the metal phase. According to a preferred embodiment of the invention, a releasing of these detrimental elements is prevented in so far as either the bonds by which these potentially dangerous elements are contained in the second phase are so strong that at
35 the sintering temperature they are not set free for interaction with the metal phase, or the halogenides of the alkali metals or the alkaline earth metals are selected as inorganic compounds, which, on the one hand, have high melting and evaporating temperatures and, on the other hand, do not contain said detrimental elements. Incidentally, since in metallurgy there are no

This Page Blank (uspto)

Claims

1. A mixture of two particulate phases to be used in the production of a green compact that can be sintered at higher temperatures,
5 characterized in that
 - A) the first phase contains particles that consist of a metal compound;
 - B) the second phase contains particles selected from the group of the inorganic compounds which at temperatures beyond 400 DEG C do not release any decomposition products that are interstitially soluble in the sintering metal phase
10 and/or react with said phase to form stable compounds; and
 - C) that the inorganic compounds are selected from the group of the alkali halogenides or alkaline earth halogenides.
2. A mixture as claimed in claim 1, characterised in that the metal compound is
15 a titan compound.
3. A mixture as claimed in claim 1 or 2, characterised in that the first phase of the mixture additionally comprises particles which consist of a metal.
- 20 4. A mixture as claimed in claim 1 or 2, characterised in that the first phase of the mixture additionally comprises particles which consist of a metal alloy.
5. A mixture as claimed in any one of the claims 1 to 4, characterised in that the inorganic compounds are selected from the following group: NaCl, CaF₂, K₃AlF₆
25 and Na₃AlF₆.
6. A mixture as claimed in any of the claims 1 to 5, characterised in that the bodies of the first and/or the second phase are agglomerates or shaped corpuscles of powder particles which are kept in place by means of a binder
30 that disintegrates and/or evaporates at temperatures below the beginning of the sintering process.

This Page Blank (uspto)

7. A mixture as claimed in any of the claims 1 to 6, characterised in that the first phase comprises oxides of at least one of the metals which form the sintered alloy.

5 8. A mixture as claimed in any of the claims 1 to 6, characterised in that the first phase comprises nitrides of at least one of the metals which form the sintered alloy.

10 9. A mixture as claimed in any of the claims 1 to 6, characterised in that the first phase comprises hydrides of at least one of the metals which form the sintered alloy.

10. A mixture as claimed in any of the claims 1 to 9, characterised in that the first phase comprises particles consisting of titanium hydride.

15 11. A mixture as claimed in any of the claims 1 to 10, characterised in that at least part of the particles of the first phase are provided with a metal coating which in contact with the other components of the first phase form, at least at the beginning of the sintering process, a low melting point alloy and that after
20 termination of the sintering process the concentration of this metal in the alloy corresponds to the desired value.

25 12. A mixture as claimed in any of the claims 1 to 11, characterised in that in addition to the first and second phases it contains a third phase in the form of an organic or inorganic binder in a composition corresponding to that used in powder injection moulding.

30 13. A method for producing a shaped body that can be sintered at higher temperatures as claimed in any of the claims 1 to 12, characterised in that the first and second phases composing the mixture are homogeneously mixed and that subsequently said mixture is inserted into a mould which at the sintering temperature is thermally and chemically stable.

This Page Blank (uspto)

14. A shaped body capable of being sintered, which is obtained by the methods according to claim 13.

5 15. A method for producing shaped metal bodies with interconnecting pore structures by using the shaped body capable of being sintered as claimed in claim 14, characterised by the following procedure step: heating of the green compact until the particles of the first phase are sintered so as to form an interconnecting pore structure, the particles of the second phase being
10 eliminated from the pores of the shaped body during or subsequent to the sintering process.

16. A method as claimed in claim 15, characterised in that the elimination of the particles of the second phase takes place prior to or during the sintering
15 process at a temperature beyond 400 DEG C.

17. A method as claimed in claim 16, characterised in that the elimination of the particles of the second phase takes place subsequent to the sintering process by dissolving out said particles using a solvent.
20

18. A method as claimed in any of the claims 13 to 17, characterised in that after having undergone the sintering process, the shaped body is treated with a liquid and/or a vaporous alkali metal or alkaline earth metal.

25 19. A shaped metal body obtained in accordance with any of the method claims 13 to 18.

20. A shaped metal body as claimed in claim 19, characterised in that the pores of the interconnecting pore structure have a diameter inferior to 0.4 mm.
30

21. A utilisation of the shaped metal body as claimed in claim 19 or 20 as a surgical implant or as a coating for a surgical implant.

This Page Blank (uspto)

22. A utilisation of the shaped metal body as claimed in claim 19 or 20 as a structural member for applications in lightweight construction.
- 5 23. A utilisation of the shaped metal body as claimed in claim 19 or 20 as an electrode material.

This Page Blank (uspto)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19556 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B22F 3/11** (74) Anwalt: **LUSUARDI**, Werther; Dr. Lusuardi AG,
Kreuzbühlstrasse 8, CH-8008 Zürich (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/CH99/00434**
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. September 1999 (14.09.1999) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CZ, HU, JP,
KR, MX, NO, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von*
US): **STRATEC MEDICAL AG** [CH/CH]; Eimattstrasse
3, CH-4436 Oberdorf (CH). Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **FEICHTINGER**,
Heinrich [CH/CH]; Technoparkstrasse 1, CH-8005 Zürich
(CH). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MIXTURE OF TWO PARTICULATE PHASES USED IN THE PRODUCTION OF A GREEN COMPACT THAT CAN
BE SINTERED AT HIGHER TEMPERATURES

(54) Bezeichnung: GEMISCH AUS ZWEI TEILCHEN-PHASEN ZUR HERSTELLUNG EINES BEI HÖHEREN TEMPERA-
TUREN SINTERFÄHIGEN GRÜNLINGS

(57) Abstract: The invention relates to a mixture of two particulate phases which is used in the production of a green compact that can be sintered at higher temperatures. According to the invention, A) the first phase contains particles that consist of a metal and/or a metal alloy and/or a metal compound, and B) the second phase contains particles from the group of the inorganic compounds which do not release any decomposition products at temperatures of more than 400 °C that are interstitially soluble in the sintering metal phase and/or that react with said phase to stable compounds. The inventive mixture, by providing the second phase, is effective in supporting the fine structure of the first phase against the forces of surface tension during the sintering process. During sintering, the second phase remains thermally stable and substantially chemically inert with respect to the first phase.

(57) Zusammenfassung: Das Gemisch besteht aus zwei Teilchen-Phasen zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Grünlings, wobei A) die erste Phase Teilchen enthält, welche aus einem Metall und/oder einer Metalllegierung und/oder einer Metallverbindung bestehen; und B) die zweite Phase Teilchen aus der Gruppe der anorganischen Verbindungen enthält, welche oberhalb von 400°C keine Zersetzungsprodukte freisetzen, die in der sinternden Metallphase interstitiell löslich sind und/oder mit ihr zu stabilen Verbindungen reagieren. Das Gemisch bietet eine effiziente Stützwirkung der feinen Struktur der ersten Phase gegen die Kräfte der Oberflächenspannung beim Sintervorgang durch die zweite Phase. Während des Sintervorgangs bleibt die zweite Phase einerseits thermisch stabil und gegenüber der ersten Phase weitgehend chemisch inert.

WO 01/19556 A1

This Page Blank (uspto)

Gemisch aus zwei Teilchen-Phasen zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Grünlings

Der Erfindung betrifft ein Gemisch gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendungen desselben.

Es besteht das Problem, dass offenporige metallische Strukturen, insbesondere wenn sie höhere Porenvolumina und damit zwangsläufig extrem dünnwandige Zellwände enthalten, infolge der hohen spezifischen Oberfläche äusserst sinteraktiv sind. Soll eine solche Struktur, ausgehend von kleineren metallischen Partikeln, zu einem mechanisch ausreichend festen und dichten Formkörper versintert werden, so bedingt dies für dreidimensional ausgedehnte Phasen in der Regel Temperaturen, welche mindestens bei 75 - 80% der Schmelztemperatur liegen. Diese Temperatur muss gewählt werden, da erst in diesem Bereich die Volumsdiffusion, welche für die Endverdichtung der gesinterten Struktur nötig ist, ausreichend schnell funktioniert. Eine offenporige Metallstruktur mit hohem Porositätsgrad besteht jedoch zu einem wesentlichen Anteil aus inneren Oberflächen und daher ist ihr Sinterverhalten bis zum Schluss weitgehend durch Oberflächendiffusion bestimmt, welche eine wesentlich geringere thermische Aktivierung benötigt. Bei den obengenannten Sintertemperaturen, wie sie normalerweise für die Erzeugung einer dichten metallischen Struktur nötig sind, kommt es daher unausweichlich zu einer Verkleinerung der inneren Oberfläche. Unter der Wirkung der Oberflächenspannung kommt es daher zu einer mehr oder weniger grossen Schwindung des Formkörpers, wodurch einerseits die Dimensionstreue leidet und andererseits das Porenvolumen abnimmt. Dieser Prozess kann verhindert werden, indem man die Sintertemperatur zu tieferen Werten absenkt, welche der thermischen Aktivierung der Oberflächendiffusion entsprechen. Es gelingt dann zwar, die Makrogeometrie des Formkörpers weitgehend beizubehalten, jedoch kommt es lediglich zur Bildung dünner Sinterhalse zwischen benachbarten Metallpartikeln und der Formkörper weist deshalb nur eine ungenügende Festigkeit auf. Der hier beschriebene Effekt macht es praktisch unmöglich, feinere offenporige Formkörper, deren Zellwände im Bereich von einigen wenigen Mikrometern und deren Porendurchmesser unter 0.5 mm liegen, auf normalem Wege zu sintern: die Oberflächenspannung als treibende

Kraft wird dafür sorgen, dass im ursprünglichen Grünkörper vorhandene Poren immer kleiner und die Zellwände immer dicker werden.

In der metallischen und keramischen Technik gibt es zahlreiche Methoden zur Erzeugung offenporiger Formkörper. Die einfachste Methode beruht darauf, ein möglichst lockeres Haufwerk von Partikeln mit einem geeigneten Binder zu einem Formkörper zu pressen und diesen anschliessend zu sintern. Liegt die Dichte dabei unterhalb von 95% des theoretischen Werts, so ist der Körper automatisch offenporig. Solcherart hergestellte Körper, wie sie typischerweise z.B. für selbstschmierende Lager hergestellt werden, bestehen jedoch aus einem Porennetzwerk, welches die negative Abbildung der es umgebenden Metallpartikel ist. Es handelt sich also um enge und scharfkantige Kanäle und da der Zusammenhalt der Partikel durch Kontaktnahme gewährleistet sein muss, können auch keine Porositätsgrade erzielt werden, die wesentlich oberhalb von 50 vol-% liegen. Damit scheidet eine solche Herstellungsweise a priori für viele funktionelle Anwendungen, z.B. auf dem Gebiet der medizinischen Implantate aus.

In der keramischen Sintertechnik, beispielsweise bei der Erzeugung von Schleifscheiben, werden deshalb oft Partikel einer zweiten Phase zusammen mit einem Binder zugemischt, die bei tieferen Temperaturen aus dem Gemisch entfernt werden und dabei ein Netzwerk von Hohlräumen zurücklassen. Zu diesem Zweck werden den abrasiven Partikeln vor dem Sintern beispielsweise Naphtalin-Kugeln zugemischt. Diese Kugeln geben ein Hohlvolumen vor, um welches sich die feineren Partikel der keramischen Phase anordnen. Da die Naphtalin-Kugeln schon bei Temperaturen unterhalb von 100°C verdampfen, haben die Kugeln also nur die Funktion der Bereitstellung eines Porenvolumens im Grünkörper, der nachfolgende Sintervorgang muss so geführt werden, dass die Dimensionstreuung für die Trennscheibe in gewünschten Grenzen eingehalten wird, was ein grosses Mass an empirischer Erfahrung bei der Wahl von Zeit und Temperatur verlangt.

Werden beim Aufbau eines porösen Formkörpers aus Metall Binder zur Erzeugung eines Grünkörpers eingesetzt, so müssen diese schon bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen noch keine Gefahr der Aufnahme von Binderbestandteilen durch die

metallische Matrix besteht, unter reduzierenden und/oder neutralen atmosphärischen Bedingungen entfernt werden können, denn im Gegensatz zu keramischen Systemen ist ein oxidatives Ausbrennen in der Regel hier nicht zulässig. Solche Bindersysteme werden meist aus der Gruppe der organischen Verbindungen gewählt und sie können bei Temperaturen unterhalb von 200 - 400°C durch Zersetzen und/oder Verdampfen aus dem Sinterkörper praktisch spurlos aus dem Sinterkörper entfernt werden. Dazu gehören thermoplastische Binder, wie Paraffine oder Wachse, teilweise in Mischung mit Polymeren wie z.B. PE, PP und weiteren Additiven wie z.B. Karbonsäuren und ihren Estern, duroplastische Binder, z.B. Furanharze oder auch Gelbinder, wie z.B. wässrige Lösungen von Methylzellulose.

Beim üblichen Sintervorgang geht es vor allem darum, zu einem möglichst dichten metallischen Körper zu kommen. Aus diesem Grund spielt es keine Rolle, dass die Binderphase den Formkörper schon bei sehr tiefen Temperaturen verlässt, ihr Verschwinden ist geradezu die Voraussetzung für die Erlangung einer möglichst hohen Dichte. Für den normalen Prozess genügt völlig, dass der binderlose Grünkörper gerade noch eine rudimentäre Festigkeit besitzt, um seine Form beizubehalten. Soll jedoch eine offenporige und vor allem dünnwandigen Struktur erzielt werden, so kehrt sich das Verschwinden des Binders und der porenbildenden Phase mit ihrer die Struktur stützenden Wirkung ins Gegenteil um. Die Porenstruktur ist nun schutzlos der Wirkung der Oberflächenspannung ausgesetzt und der Formkörper beginnt zu schwinden, wobei die Zellwände immer dicker werden und Durchgangskanäle in zunehmendem Masse verschlossen werden. Die endgültige Geometrie des Formkörpers ist hier eine Funktion der lokalen Porengeometrie (Krümmungsradius) sowie von Zeit und Temperatur und ist daher nicht exakt beherrschbar.

Nach US 5'034'186 SHIMAMUNE ET ALII existiert ein Verfahren, bei dem eine hochporöse Deckschicht auf einer Titanelektrode hergestellt wird, indem ein feines Titanpulver mit bis zu 75 vol-% Magnesiumpulver gemischt wird. Im Gegensatz zu thermisch instabilen organischen Porenbildnern verbleiben die Magnesiumpartikel zwar bei höheren Temperaturen im Gemisch und üben dadurch eine stabilisierende Wirkung aus, jedoch kann der dabei entstehende Magnesiumdampf infolge seiner hohen Reaktivität z.B. mit sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukten, welche

beim Sintern der metallischen ersten Phase auftreten, reagieren, wobei die Bildung von Magnesiumoxid oder -nitrid zu einem starken Schwellen der Porenhohlräume führt, was Anlass zur Bildung von Mikrorissen sein kann.

Die Erfindung will Abhilfe für alle oben aufgezählten Nachteile schaffen, insbesondere soll eine effiziente Stützwirkung der feinen Struktur der ersten Phase gegen die Kräfte der Oberflächenspannung beim Sintervorgang durch eine zweite Phase bewirkt werden, welche während des Sintervorgangs einerseits thermisch stabil und gegenüber der ersten Phase weitgehend chemisch inert ist.

Die Erfindung löst das Problem gemäss den Merkmalen des Anspruchs 1 mit einem Gemisch aus zwei Teilchen-Phasen, welche einen bei höheren Temperaturen sinterfähigen Formkörper bilden, wobei A) die erste Phase Teilchen enthält, welche aus einem Metall und/oder einer Metalllegierung und/oder einer Metallverbindung bestehen; und B) die zweite Phase Teilchen aus der Gruppe der anorganischen Verbindungen enthält, welche oberhalb von 400°C keine Zersetzungsprodukte freisetzen, die in der sinternden Metallphase interstitiell löslich sind und/oder mit ihr zu stabilen Verbindungen reagieren.

Ein wesentliches Merkmal der Teilchen der zweiten Phase, welche im Gemisch ein Leervolumen gewünschter Geometrie bereitstellt, ist also - entsprechend Anspruch 1 - zum einen die Zugehörigkeit zur Gruppe der anorganischen Verbindungen, was in der Regel mit einer wesentlich höheren thermischen Stabilität verbunden ist und zum anderen die Tatsache, dass diese anorganischen Verbindungen keine Zersetzungsprodukte abgeben, die in der sinternden Metallphase entweder interstitiell in Lösung gehen oder mit dieser zu stabile Verbindungen reagieren. In beiden Fällen kommt es nämlich in der Regel zu einer Versprödung der metallischen Phase. Die Verhinderung der Freisetzung solcher schädlicher Elemente geschieht gemäss einer bevorzugten Ausführung der Erfindung entweder dadurch, dass die zweite Phase solche potentiell gefährlichen Elemente entweder in so starker Bindung enthält, dass diese bei der Sintertemperatur nicht an die Metallphase abgegeben werden oder, indem als anorganische Verbindungen die Halogenide der Alkali- oder Erdalkalimetalle gewählt werden, die einerseits hohe Schmelz- und Verdampfungstemperaturen aufweisen und andererseits die gefährlichen Elemente nicht enthalten. Da es in der

Metallurgie keine Systeme gibt, die nicht zumindestens zu einem infinitesimalen Anteil thermisch zerfallen, ist der Ausdruck „nicht an die Metallphase abgegeben werden“ übrigens so zu verstehen, dass die Mengen so gering sind, dass sie die mechanischen Eigenschaften der Metallphase nicht in ungünstiger Weise beeinflussen.

Zu den interstitiell in einer Metallphase löslichen Elementen gehören Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor. Es ist jedoch zulässig für das Sintern von Titanstrukturen z.B. Calciumoxid als zweite Phase zu verwenden, da Calciumoxid den Sauerstoff so fest in Bindung hat, dass Titan nicht in der Lage ist, der zweiten Phase diesen Sauerstoff zu entziehen, was zur Versprödung führen würde.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Kochsalz, Calciumfluorid sowie Kryolithe zum Aufbau der zweiten Phase verwendet.

Die Teilchen der ersten Phase können sowohl Metalle, ihre Legierungen wie auch Metallverbindungen enthalten. Handelt es sich um Metallverbindungen, so werden gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bevorzugt thermisch instabile Oxide, Nitride oder Hydride gewählt, welche unter Sinterbedingungen zum Metall zerfallen. Besonders ist dabei die Wahl von Hydriden, da sie einerseits thermisch instabil sind und dadurch verhältnismässig leicht zerfallen und andererseits ihr Zerfallsprodukt das reduzierende Gas Wasserstoff ist, welcher infolge seiner hohen Diffusionsgeschwindigkeit bei ausreichend tiefem Wasserstoffpotential der Umgebung, etwa durch Einwirkung von Vakuum oder Inertgas, rasch aus der sinternden Metallphase entfernt ist.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die erste Phase aus Titan oder Titanlegierungen und/oder aus Titanhydrid. Als Material für die zweite Phase sind Alkali- oder Erdalkalihalogenide besonders geeignet, denn diese Verbindungen enthalten weder Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff, welche ja bekannterweise von Titan unter starker Abnahme der Zähigkeit gierig aufgenommen werden. Diese Halogenide sind ja teilweise auch aus dem normalen Herstellungsgang von Titan bekannt. So tritt z.B. Magnesiumchlorid als Reaktionsprodukt der Reaktion von Titanchlorid mit Magnesium neben dem Hauptprodukt Titanschwamm im Kroll-Prozess

als inertes Nebenprodukt auf oder bei einem anderen Reduktionsverfahren entsteht Natriumjodid gemeinsam mit Titan als Produkt der Zersetzung von Titanjodid.

Bezüglich der Geometrie und dem Aufbau der beiden Phasen, welche im Gemisch den Formkörper bilden, können diese direkt aus Partikeln der beiden Phasen bestehen, welche miteinander vermischt werden (in diesem Falle ist der Ausdruck „Teilchen“ mit den entsprechenden Partikeln, welche diese Phase aufbauen, identisch). Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Partikeln einer Phase vorgängig der Vermischung mit der anderen Phase zuerst mit einem geeigneten Binder zu einfachen Agglomeraten, z.B. Kugeln oder auch zu komplexeren Geometrien zu formen und erst dann mit diesen Teilchen ein Gemisch mit den Teilchen der anderen Phase aufzubauen, deren Partikel vorgängig ebenfalls wahlweise z.B. agglomeriert wurden. Wird ein Binder für den Aufbau der Teilchen einer Phase verwendet, welcher beim Sintervorgang schädliche Zersetzungsprodukte an die Metallphase abgeben würde, muss er - genau wie dies für die Bindersysteme gilt, welche zur Verbindung der beiden übergeordneten Phasen gilt, schon bei Temperaturen unterhalb des Sintervorgangs aus dem Gemisch entfernbar sein. In der Regel werden deshalb auch für diesen Zweck organische Binderphasen zur Anwendung kommen, wie sie weiter oben in Analogie zum Spritzgiessprozess beschrieben wurden.

Wie oben gesagt, besteht das Hauptziel des erfindungsgemässen Verfahrens darin, eine feste metallische Zellstruktur unter Beibehaltung der inneren Oberflächen und Volumina zu erzielen. Dieses Ziel wird vor allem dadurch erreicht, indem die zweite, das Leervolumen bildende Phase auch bei der Sintertemperatur noch eine mechanische Stützwirkung ausübt. Generell kann gesagt werden, dass die Effizienz dieses Vorgangs sich verbessert, bei je tieferen Temperaturen der Sintervorgang zu einer dichten Zellstruktur führt. Dies kann entsprechend dem ersten Anspruch dadurch geschehen, indem neben Metallpulvern auch leicht zersetzliche Metallverbindungen für die erste Phase eingesetzt werden. In der Sintertechnik von Titanpulvern wird Titanhydrid manchmal als Sinterhilfsmittel eingesetzt. Während normale Titanpulver zur dichten Versinterung meist Temperaturen im Bereich von 1200 - 1300°C benötigen, zerfallen feinkörnige Titanhydrid-Pulver je nach Wasserstoffpartialdruck der Umgebung bereits

bei Temperaturen oberhalb von 600°C und das in statu nascendi frisch gebildete Titan kann schon bei Temperaturen unterhalb von 800°C ansintern.

Dieser frühzeitige Vorgang des Ansinterns kann noch weiter unterstützt werden, wenn man bei geeigneten Legierungen die Technologie des Flüssigphasesinterns einsetzt. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann zumindestens ein Teil der Partikel der ersten Phase, d.h. Metalle, Metalllegierungen oder Metallverbindungen, unter Verwendung eines der bekannten Beschichtungsverfahren, mit einem tiefschmelzenden Legierungselement beschichtet werden, wobei dieses Element nach dem Sintervorgang in der für die angestrebte Legierung korrekten Konzentration vorliegt. Besonders elegant kann dieses Prinzip durch Aluminium-Beschichtung von Titan- oder Titanhydrid-Partikeln, welche bereits mit Vanadin vorlegiert wurden, zur Erzeugung einer Struktur aus der bekannten Legierung Ti6Al4V eingesetzt werden. Bei Erreichung der Temperatur von 660°C kommt es zur Bildung einer flüssigen Aluminiumphase, welche sich an den Kontaktstellen der metallischen Partikel infolge der Grenzflächenspannung zusammenzieht. Bei weiterer Erhitzung erfolgt eine zunehmende Zulegierung des Titans und damit kommt es schon bald zu einer festen Bindung zwischen den Partikeln der ersten Phase.

Es ist zweckmässig nur einen Teil der Partikel zu beschichten. Da bei kleineren Partikeln schon geringe Beschichtungsdicken zu einer eventuell zu grossen Konzentrationszunahme am betreffenden Element führen würden, können z.B. nur 10% der Partikel beschichtet werden, womit ein Verdünnungseffekt erzielt wird. Z.B. würde der Versuch, eine Titanlegierung mit 6% Aluminium herzustellen, zu äusserst dünnen Aluminiumschichten führen.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Erzeugung von formkörpern auch binderlos nach dem Schüttintervorfahren erfolgen, indem die gut vermischten Teilchen der ersten und zweiten Phase eventuell unter Zuhilfenahme verdichtender Massnahmen, z.B. einem Vibrator, in eine bei der Sintertemperatur thermisch und chemisch stabile Form eingebracht werden. Handelt es sich dabei um eine chemisch stark reaktive Metallphase, z.B. Titan oder seine Legierungen, welche bekanntlich die meisten keramischen Formen angreifen, dann kann eine solche Form

auch aus einem der Materialien bestehen, wie sie entsprechend Anspruch 4 für die zweite Phase beansprucht werden, also z.B. Kochsalz. Eine solche Kochsalzform ist bis zu einer Temperatur von 801° beständig. Erst oberhalb dieser Temperatur schmilzt diese Form, genauso wie die im Inneren des Formkörpers befindlichen Salzteilchen, wobei der solcherart innen und aussen freigestellte Formkörper nach ausreichender Vorsinterzeit bei dieser Temperatur schon bereits eine ausreichende Eigenfestigkeit erreicht hat. Selbstverständlich können für diesen Schüttsintervorgang bei weniger reaktiven Metallen jedoch auch Dauerformen aus Keramik oder Metall eingesetzt werden. Im Falle einer metallischen Dauerform muss deren Oberfläche natürlich - zur Verhinderung einer Diffusionsverschweissung - entsprechend geschichtet werden.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der aus der ersten und zweiten Phase bestehende Formkörper auch durch eine dritte Binderphase zu einem Grünkörper stabilisiert werden, welche in Analogie zum Pulverspritzgiessen vor dem eigentlichen Sintervorgang entweder durch Zersetzung und/oder Verdampfung unter Hinterlassung einer ausreichenden Grünfestigkeit aus dem Formkörper entfernt wird. Im Gegensatz zum Pulverspritzgiessen, wo diese Binderphase den Raum zwischen den Metallpartikeln zur Erzielung günstiger rheologischer Eigenschaften weitgehend ausfüllt, was zu einem langwierigen und schwierigen Entwachungsvorgang führt, kann die Binderphase beim erfindungsgemässen Verfahren meist in viel geringerer Konzentration verwendet werden, denn sie muss nur dafür sorgen, dass die Partikel der beiden Phasen an den Kontaktstellen miteinander verklebt sind, sodass ein ausreichend fester Formkörper entsteht. Beim Entgasungsvorgang des Binders sind deshalb ausreichend dimensionierte Kanäle vorhanden, sodass dieser Vorgang einfach und schnell vonstatten gehen kann. Seine Dauer ist lediglich an die Mindestzeit gebunden, welche zur Erlangung einer ausreichenden Grünfestigkeit benötigt wird. Wird allerdings das Spritzgussverfahren zur Erzeugung von Formkörpern eingesetzt, dann gelten für den Binder mengenmässig die üblichen Bedingungen, die für die Erzielung einer ausreichenden Spritzfähigkeit in der Spritzgussmaschine nötig sind. Dies führt dann natürlich auch zu einem entsprechend verlangsamten Entwachungsvorgang.

Das erfindungsgemässe Verfahren soll im folgenden anhand mehrerer Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

Beispiel 1

In einem ersten Beispiel wird die Herstellung einer offenporigen Metallstruktur in Form eines Zylinders mit 20 mm Durchmesser und 80 mm Länge aus einem rostfreien Stahl beschrieben. Zu diesem Zweck wurde ein Stahlpulver mit der Zusammensetzung von etwa 18 m-% Chrom und 9 m-% Nickel und einer mittleren Korngrösse von 20 μm mit 80 vol-% annähernd kugelförmigen Calciumcarbonat-Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 0.2 mm unter Beigabe von 2 m-% eines organischen Paraffin in einer Matritze zu Formkörpern gepresst. Die Formkörper wurden anschliessend in einen Schutzgasofen eingesetzt und dem folgenden Temperaturprogramm unterworfen:

3h	25 - 300°C	strömendes Argon
3h	300 - 1100°C	strömendes Formiergas (93% Argon, 7% Wasserstoff)
6h	1100°C	strömendes Formiergas

Im Temperaturbereich von 900°C kam es dabei zur Zersetzung des Calciumcarbonats zu gebranntem Kalk unter Abgabe von Kohlensäure. Dieser Prozess war mit einer nur leichten Schwindung der Calciumoxid-Partikeln verbunden, der wesentliche Volumsverlust entstand durch die Bildung feinsten Porenkanäle in den Calciumoxid-Partikeln. Der Durchmesser und die Länge des Zylinders nahmen deshalb nur sehr wenig gegenüber dem Ausgangszustand ab. Nach Abschluss des Sinterprozesses wurde die gesinterte Probe abgekühlt und dem Ofen entnommen. Der Formkörper wurde anschliessend in stark verdünnte und lebhaft gerührte Salzsäure während mehrerer Tage eingelegt, wonach das Calciumoxid völlig hydratisiert und aus dem Formkörper verschwunden war. Als Resultat entstand ein hochfester und -zäher Formkörper mit einer relativen Dichte von 32 % bezogen auf die Dichte von rostfreiem Stahl.

Beispiel 2

In einem zweiten Beispiel wird die Herstellung einer offenporigen Struktur in Form eines rostfreien Stahlfilters mit 8 mm Höhe und einem G1/8" Aussengewinde beschrieben, wobei die Porengrösse jedoch hier fast um eine Zehnerpotenz kleiner ist.. Da im Filter gleichmässige und rundlich nach aussen gewölbte Hohlräume mit Porendurchmessern von maximal 35 μm gefordert werden, wäre der Einsatz von Metallpartikeln im

Korngrössenbereich unterhalb von 500 nm nötig, denn nur so feine Pulver sind in der Lage, die feinen Zellwände rings um die volumsbildende Phase aufzubauen, welche im vorliegenden Falle ebenfalls aus Calciumcarbonat-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 30 µm bestand. Solche rostfreien Stahlpulver sind jedoch auf dem Markt nicht erhältlich, ihre Herstellung wäre auch extrem teuer. Aus diesem Grunde wurde ein stöchiometrisch entsprechend der Legierung eingestelltes Gemisch von Eisen-, Chrom- und Nickeloxid verwendet, wobei die mittlere Korngrösse aller Partikel unterhalb von 500 nm lag. Dieses Pulver wurde als erste Phase mit den Calciumcarbonat-Kugeln homogen vermischt und anschliessend ohne Binder in eine dünnwandige Tonerdeform eingefüllt. Diese Form war vorgängig nach dem Lost-Wax-Verfahren durch Ausschmelzen eines entsprechenden Wachsmodells hergestellt worden worden. Diese Form wurde in einen Schutzgasofen eingesetzt und anschliessend wurde das folgende Temperatur-Zeit-Programm gefahren:

5h	25 - 1350°C	strömender pulsierender technischer Wasserstoff
3h	1350°C	strömender pulsierender Reinstwasserstoff

Um zu gewährleisten, dass der Reduktionsprozess der Oxide mit guter Kinetik ablief, wurde der Druck des Wasserstoff, der normalerweise bei 1050 mbar lag, alle 2 Minuten während 10 Sekunden auf 1500 mbar angehoben. Durch diese Massnahme wird der bei der Reduktion entstehende Wasserdampf verdünnt und es gelangt immer wieder frischer Wasserstoff an die inneren Oberflächen des Formkörpers. Nach der Abkühlung wurde der Formkörper dem Ofen entnommen und wiederum in verdünnter Säure ausgewaschen. Infolge der Tatsache, dass es bei der Reduktion von Metalloxiden zu einer starken Volumsverminderung kommt, die Calciumoxid-Partikel jedoch weitgehend ihre äussere Form behielten, kam es nur zu einem geringen Schwund des Formteils, jedoch zu einer Zunahme des Porositätsgrades, da die Verbindungsstege der metallischen Struktur infolge des starken Schwundes bei der Reduktion einen dünneren Querschnitt hatten. Das Schliffbild des metallischen Gefüges zeigte eine von nichtmetallischen Einschlüssen weitgehend freie austenitische Matrix, was sich auch durch die guten Zähigkeitseigenschaften des Formkörpers bestätigte.

Beispiel 3

In einem dritten Beispiel wird die Herstellung eines medizinischen Implantats für einen Hüftgelenkprothesenkopf aus Reintitan beschrieben. Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch von 60.7 m-% Kochsalzkugeln, deren Durchmesser zwischen 0.6 und 0.85 mm ausgesiebt worden war, mit 21.3 m-% Titanhydridpartikeln, die eine Korngrösse von 1 - 3 μm aufwies, zusammen mit 18% einer gesättigten wässrigen Kochsalzlösung mit 5% Isopropylalkohol zu einer homogenen Paste angerührt. Diese Paste wurde in eine mit Metall hinterstützte zweiteilige Silikongummiform unter Vibration eingefüllt und anschliessend in einem Trockenschrank bei 80°C während 24 h getrocknet. Das entformte Teil wurde anschliessend in einen Schutzgasglühofen eingebracht, wobei anschliessend das folgende Zeit-Temperatur-Programm zur Anwendung kam:

6h	25 -	300°C	Pulsierendes Argon (1000/1500 mbar)
2h	300 -	780°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)
10h		780°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)
2h	780 -	1100°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)
5h		1100°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)

Während der ersten Aufheizung bis 300°C wird das Wasser zusammen mit dem organischen Bindemittel entfernt. Dabei zeigt sich, dass Titanhydrid sich gegenüber Wasser und dem Binder völlig inert verhält. Dies deckt sich mit Erkenntnissen der Literatur, wo beschrieben wird, dass Titanhydrid - solange es bei seiner Zersetzung Wasserstoff in grösseren Mengen abgibt - gegen das Eindringen fremder Gase völlig geschützt ist. Die Zersetzung des Titanhydrids beginnt unter den obigen Versuchsbedingungen knapp unterhalb von 600°C und ist bei 780°C weitgehend abgeschlossen. Gleichzeitig setzt der Sinterprozess an den Kontaktstellen der frisch gebildeten Titanpartikel ein. Die Temperatur von 780°C für das Konstanthalten der Temperatur wurde gewählt, da diese noch knapp unterhalb der Schmelztemperatur des Kochsalzes von 801°C liegt, sodass die Struktur während 10 h ohne Schwund versintern kann. Anschliessend wurde während 2 Stunden auf 1100°C erhitzt, wobei das Salz schmolz und weitgehend aus dem Formkörper ausfloss. Während der weiteren 5h verdampfte noch der grösste Teil des Restes des Kochsalzes, wobei es gleichzeitig zu einem linearen Schwund von 18% kam, der sich jedoch gleichmässig in

alle Richtungen auswirkte. Der fast vom Kochsalz befreite Formkörper wurde anschliessend in fliessendem Wasser während mehrerer Stunden gespült. Als Resultat entstand eine Struktur mit 79.5 vol-% Porosität, und annähernd im Sinne einer dichtesten Kugelpackung regelmässig verteilten offenen Poren mit einer mittleren Grösse von 0.62 mm. Mechanische Versuche zeigten, dass diese Struktur ein sprödes Verhalten zeigte, was darauf hindeutete, dass das Titan einen zu hohen Sauerstoffgehalt in Lösung hatte. Dies ergibt sich aufgrund der hohen Reaktivität des Titans, d.h. schon geringe Verunreinigungen des Titanhydrids, welches an der Oberfläche dünne Oxidschichten enthält, genügen für diese Verminderung der mechanischen Eigenschaften, da ja ein solcher Formkörper eine riesige innere Oberfläche aufweist. Entsprechend dem Anspruch 17 wurde der Formkörper zusammen mit Calciumgranulat in einer vakuumevakuierten dünnwandigen Stahlretorte in den Schutzgasofen eingebracht und während 4 h auf 1000°C gebracht. Der dabei entwickelte Calciumdampfdruck erzeugte ein tiefes Oxidationspotentials an den inneren Oberflächen des Formkörpers, sodass der Sauerstoff aus den dünnen Zellwänden über den Vorgang der Festkörperdiffusion nach aussen diffundierte, wo er mit dem Dampf zu Calciumoxid reagierte. Im Anschluss an diese Behandlung wurde der Formkörper wiederum mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dieser Titankörper zeigte ein ausgezeichnetes Zähigkeitsverhalten.

Beispiel 4

Ein viertes Beispiel zeigt einen Fall, bei dem eine Komponente aus Volltitan mit einer Deckschicht aus porösem Titan beschichtet wurde. Zu diesem Zweck wurden feine Partikel aus Calciumfluorid mit einem Alginat zu Kugeln mit einem Durchmesser von 0.5 mm agglomeriert. Diese Kugeln wurden anschliessend mit einem Gemisch von 90 m-% Reintitanpulver, welches eine mittlere Korngrösse von 15 μm hatte und 10 m-% Titanhydrid unter Zugabe eines Alkohol/Wachsgemisches zu einer dickflüssigen Paste angeteigt. Diese Paste wurde anschliessend manuell in einer etwa 3 mm dicken Schicht auf die Elektrode aufgebracht und anschliessend während 48 h im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Anschliessend wurde das folgende Temperatur-Zeit-Programm gefahren:

6h 25 - 300°C Pulsierendes Argon (1000/1500 mbar)

2h	300 -	1250°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)
2h		1250°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)

Da Calciumfluorid erst bei Temperaturen oberhalb von 1400°C schmilzt, verblieben die Partikel im Inneren des Formkörpers und mussten deshalb nach dem Sintervorgang durch chemische Lösung entfernt werden. Hier zeigte sich jedoch der Vorteil, dass die Calciumfluorid-Teilchen vorgängig aus viel feineren Partikeln zu kugelförmigen Körpern agglomeriert worden waren. Nachdem das Alginat sich bei Temperaturen unterhalb von 300°C zersetzt hatte, wurden die dadurch entstehenden lockeren Haufwerke aus Calciumfluorid-Partikeln durch die sie umgebenden Titan- und Titanhydrid-Partikel am Ort gehalten. Sobald jedoch der Sintervorgang der Titanphase einsetzt, der in diesem Beispiel bei wesentlich höherer Temperatur viel schneller ablief, gelangten die Calcium-Partikel-Haufwerke unter kompressiven Druck und verhinderten dadurch, dass die Oberflächenspannung zu einer starken Schwindung der Struktur führte. Anschliessend an den Sintervorgang wurde der abgekühlte Titankörper während mehrerer Tage in einer gut gerührten Komplexon-Lösung gespült, wobei es zur langsamen Auflösung der Calciumfluorid-Partikel kam.

Patentansprüche

1. Gemisch aus zwei Teilchen-Phasen zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Grünlings, wobei A) die erste Phase Teilchen enthält, welche aus einem Metall und/oder einer Metalllegierung und/oder einer Metallverbindung bestehen; und B) die zweite Phase Teilchen aus der Gruppe der anorganischen Verbindungen enthält, welche oberhalb von 400°C keine Zersetzungsprodukte freisetzen, die in der sinternden Metallphase interstitiell löslich sind und/oder mit ihr zu stabilen Verbindungen reagieren.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die zweite Phase anorganische Verbindungen verwendet werden, welche in der sinternden Metallphase interstitiell lösungsfähige Elemente in einer Bindung enthalten, deren freie Bildungsenthalpie bei Sintertemperatur negativer ist wie die freie Lösungsenthalpie dieses Elements in der sinternden Metallphase und/oder die freie Reaktionsenthalpie mit dieser Metallphase.
3. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Phase keine Teilchen enthält, welche Kohlenstoff enthalten.
4. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Phase keine Teilchen enthält, welche Stickstoff enthalten.
5. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Phase keine Teilchen enthält, welche Schwefel enthalten.
6. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Phase keine Teilchen enthält, welche Phosphor enthalten.
7. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Verbindungen aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkali-Halogenide ausgewählt werden.

8. Gemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Verbindungen aus folgender Gruppe ausgewählt werden: NaCl, CaF₂, K₃AlF₆ und Na₃AlF₆.
9. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Körper der ersten und/oder der zweiten Phase Agglomerate oder Formkörperchen von Partikeln sind welche durch einen Binder in Form gehalten werden, der bei Temperaturen unterhalb des Sinterprozesses zersetzt und/oder verdampft.
10. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase thermisch instabile Oxide und/oder Nitride und/oder Hydride zumindestens eines der Metalle umfasst, welche die gesinterte Legierung bilden.
11. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase Partikel aus Titan oder Titanlegierungen umfasst.
12. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase Titanhydrid-Partikel umfasst.
13. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zumindestens ein Teil der Partikel der ersten Phase mit einem Ueberzug aus einem Metall versehen wird, welcher im Kontakt mit anderen Bestandteilen der ersten Phase zumindestens zu Beginn des Sintervorgangs eine niedrigschmelzende Legierung bildet und dass die Konzentration dieses Metalls nach Abschluss des Sintervorgangs dem gewünschten Wert in der Legierung entspricht.
14. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zur ersten und zweiten Phase eine dritte Phase in Form eines organischen oder anorganischen Binders in einer Zusammensetzung enthält, wie sie beim Pulverspritzguss zur Anwendung kommt.
15. Verfahren zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass die erste

und zweite Phase des Gemisches homogen vermischt werden und danach dieses Gemisch in eine bei Sintertemperatur thermisch und chemisch stabile Form eingebracht wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass die drei Phasen des Gemisches homogen vermischt werden und danach das homogene Gemisch mechanisch zu einem Grünling verdichtet wird.

17. Sinterfähiger Formkörper erhalten nach einem der Verfahren gemäss Anspruch 15 oder 16.

18. Verfahren zur Herstellung von metallischen Formkörpern mit offener Porosität unter Verwendung des sinterfähigen Formkörpers nach Anspruch 17, gekennzeichnet durch folgenden Verfahrensschritt: Erwärmung des Grünlings bis zum Versintern der Partikel der ersten Phase zu einer offenporigen Struktur, wobei die Partikel der zweiten Phase während dem oder im Anschluss an den Sintervorgang aus den Poren des Formkörpers entfernt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Partikel der zweiten Phase oberhalb von 400°C vor oder während dem Sinterprozess erfolgt.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Partikel der zweiten Phase nach dem Sintervorgang durch Herauslösen mit einem Lösungsmittel erfolgt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 - 20, dadurch gekennzeichnet, dass der versinterte Formkörper mit einem flüssigen und/oder dampfförmigen Alkali- oder Erdalkalimetall behandelt wird.

22. Metallischer Formkörper erhalten nach einem der Verfahrensansprüche 15 - 21.

23. Metallischer Formkörper nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren der offenporigen Struktur einen kleineren Durchmesser als 0,4 mm aufweisen.

24. Verwendung des metallischen Formkörpers nach Anspruch 22 oder 23 als chirurgisches Implantat oder als Ueberzug für ein chirurgisches Implantat.

25. Verwendung des metallischen Formkörpers nach Anspruch 22 oder 23 als strukturelles Bauteil für Anwendungen im Leichtbau.

26. Verwendung des metallischen Formkörpers nach Anspruch 22 oder 23 als Elektrodenmaterial.

This Page Blank (uspto)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CH 99/00434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B22F3/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 22 56 716 A (GOETZEWERKE) 6 June 1974 (1974-06-06)	1-8, 15-18, 20,22
Y	page 2, line 20 -page 3, line 10 page 3, line 20 -page 4, line 9; claims 1,2	11,19, 23,24
X	DE 197 25 210 C (ACCESS AACHENER CT FUER ERSTAR) 5 November 1998 (1998-11-05) claims 1,4	1,9,14
Y	US 3 852 045 A (WHEELER K ET AL) 3 December 1974 (1974-12-03) claims 1,3,8; examples 1,2	11,19, 23,24

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 2000

Date of mailing of the international search report

31/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schruers, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Original Application No

PCT/CH 99/00434

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2256716	A	06-06-1974	NONE	
DE 19725210	C	05-11-1998	NONE	
US 3852045	A	03-12-1974	NONE	